

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10055807
PUBLICATION DATE : 24-02-98

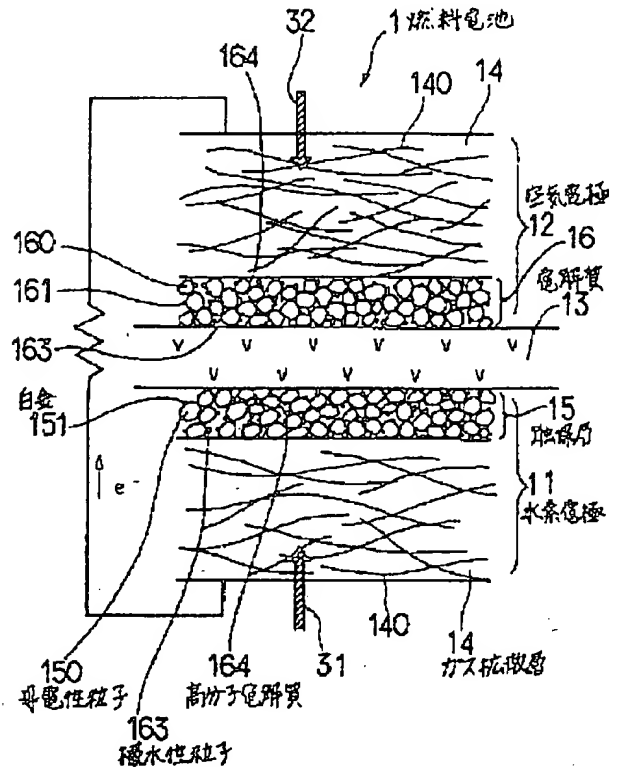
APPLICATION DATE : 08-08-96
APPLICATION NUMBER : 08227754

APPLICANT : AISIN SEIKI CO LTD;

INVENTOR : MATSUOKA AKIRA;

INT.CL. : H01M 4/90 B01J 23/42 H01M 4/88
H01M 4/92

TITLE : AIR ELECTRODE FOR FUEL CELL
AND MANUFACTURE THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the air utilization factor by forming an electrode of a gas diffused layer and catalyst layers formed on the surface of the gas diffused layer, and forming the catalyst layer of conductive grains, water repellent grains, high molecular electrolyte, main catalyst and auxiliary catalyst.

SOLUTION: A hydrogen electrode 11 and an air electrode 12 of a fuel cell 1 are respectively formed of a gas diffused layer 14 and catalyst layers 15, 16 formed on the surface of the gas diffused layer. The catalyst layer 16 of the air electrode 12 is formed of carbon black as conductive grains 160, PTFE as water repellent grains 163, positive ion exchange resin as high molecular electrolyte 164, granular platinum as main catalyst 161 and vanadium oxide as auxiliary catalyst 162. The catalyst layer 15 of the hydrogen electrode 11 is formed of carbon black as conductive grains 160, granular platinum carried by the carbon black, PTFE as water repellent grains 163 and positive ion exchange resin as high molecular electrolyte 164. The gas diffused layer 14 of the electrodes 11, 12 is formed of a carbon fiber plate formed by laminating carbon fibers 140.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55807

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/90			H 0 1 M 4/90	B
B 0 1 J 23/42			B 0 1 J 23/42	M
H 0 1 M 4/88			H 0 1 M 4/88	K
4/92			4/92	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-227754
 (22) 出願日 平成8年(1996) 8月8日

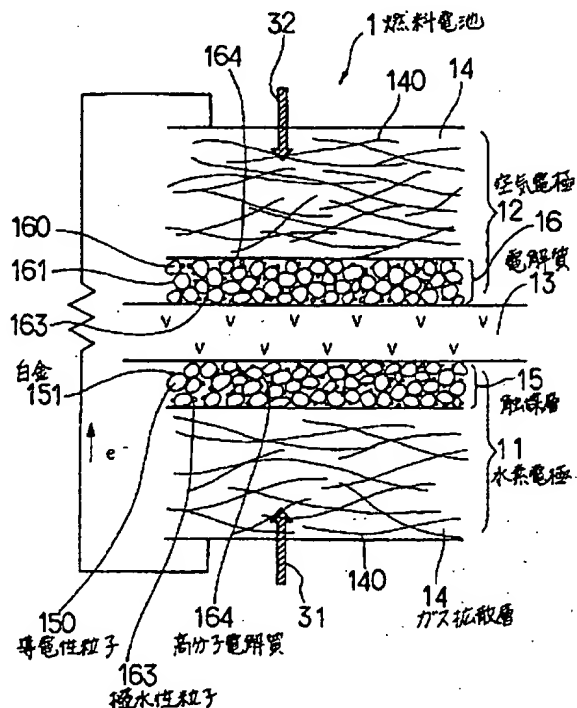
(71) 出願人 000000011
 アイシン精機株式会社
 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
 (72) 発明者 桑葉 孝一
 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ
 ン精機株式会社内
 (72) 発明者 松岡 晃
 愛知県刈谷市昭和町2丁目3番地 アイシ
 ン・エンジニアリング株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 燃料電池用空気電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空気利用率を高めることができる、燃料電池用空気電極及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ガス拡散層14とその表面に形成した触媒層16とよりなる。上記触媒層16は、導電性粒子160、親水性粒子163、高分子電解質164、主触媒161、助触媒162よりなり、該助触媒は酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体とよりなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス拡散層とその表面に形成した触媒層とよりなる燃料電池用空気電極であって、上記触媒層は、導電性粒子、親水性粒子、高分子電解質、主触媒及び助触媒よりなり、該助触媒は、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体よりなることを特徴とする燃料電池用空気電極。

【請求項2】 ガス拡散層とその表面に形成した触媒層とよりなり、該触媒層は、導電性粒子、親水性粒子、高分子電解質、主触媒及び助触媒よりなり、また、該助触媒は、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体よりなる燃料電池用空気電極を製造するに当たり、上記触媒層を構成する導電性粒子層に白金を担持し、次いで該導電性粒子層をバナジウム、セリウム、ジルコニウムの少なくとも1つを含有する溶液中に浸漬、乾燥し、その後加熱することを特徴とする燃料電池用空気電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、水素電極と空気電極と両者の間に配置された電解質とよりなる燃料電池の空気電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、後述の図1に示すごとく、水素電極11と空気電極12と両者の間に配置された電解質13とよりなり、水素及び酸素を電極活物質として使用する燃料電池1が知られている。上記燃料電池1において、水素電極11及び空気電極12は共にガス拡散層14とその表面に形成した触媒層15、16とよりなり、該触媒層15、16は導電性粒子150、160であるカーボンブラックと、これに担持された白金粒子151、161、親水性粒子163、高分子電解質164とよりなる。

【0003】上記燃料電池における起電力の発生は以下に示すごとく行なわれる。上記水素電極に水素含有ガスが、空気電極に酸素含有ガスとしての空気が外部より供給される。これにより水素電極にて $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 、空気電極にて $(1/2)O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$ という電極反応が発生する。従って、 $H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O$ という電池反応が発生し、これにより燃料電池が起電する。そして、この電極反応における触媒作用を上記触媒層に存在する白金粒子が担っている。

【0004】

【解決しようとする課題】ところで、上記構造の燃料電池における電池性能は、空気電極の分極特性により支配されており、従って空気電極の側の触媒層の特性の向上が電池性能の向上に効果的である。

【0005】即ち、上記従来の燃料電池は、空気電極に供給された空気利用率が低く、従って、電池性能の向上

のためには空気量を多くする必要があった。この問題に対する改善策としては、例えば、空気を燃料電池に送り込むために使用するコンプレッサーを大型のものとすることが考えられる。しかしながら、上記燃料電池を、例えば電気自動車等、設置スペースの限られた状態において使用する場合には、大型のコンプレッサーを使用することは困難である。従って、空気利用率を高め、少量の空気でも十分な電圧を得られる燃料電池が要求されている。

【0006】本発明は、かかる問題点に鑑み、空気利用率を高めることができる、燃料電池用空気電極及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、ガス拡散層とその表面に形成した触媒層とよりなる燃料電池用空気電極であって、上記触媒層は、導電性粒子、親水性粒子、高分子電解質、主触媒及び助触媒よりなり、該助触媒は、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体よりなることを特徴とする燃料電池用空気電極にある。

【0008】上記燃料電池用空気電極を設ける燃料電池としては、例えば、後述の図1に示すごとく、水素電極と空気電極と両者の間に配置された電解質とよりなり、水素及び酸素を電極活物質として使用する燃料電池を挙げることができる。上記空気電極に対しては外部よりガス拡散層を通じて空気を供給することができ、これに含まれる酸素を消費して前述した電極反応が発生する。なお、上記空気の供給は、例えばエアコンプレッサーを利用し、外気をそのまま空気電極に対し送り込むことにより行うことができる。

【0009】また、上記ガス拡散層としては、例えば、カーボンファイバーを集積、成形した炭素繊維板を使用することができる。上記導電性粒子としては、カーボンブラック、上記親水性粒子としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（以降PTFEと省略）、上記高分子電解質としては、例えば、陽イオン交換樹脂を使用することができる。

【0010】上記主触媒は、上記空気電極において電極反応を促進する役割を有しており、例えば、白金を使用することができる。また、上記触媒層における助触媒の担持量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましい。上記助触媒の担持量が 2.0 mg/cm^2 より多い場合には、逆にガス通路を防ぐような構造となり、更に電気抵抗を増大させ、特性の低下を招くおそれがある。一方、 0.1 mg/cm^2 未満である場合には、助触媒としての機能が十分に働かないおそれがある。なお、上記助触媒の担持量の単位「 mg/cm^2 」は、電極の単位面積当たりに担持された助触媒の重量を意味する。

【0011】また、上記触媒層における親水性粒子の担

持量は、導電性粒子：撓水性粒子＝8：2～6：4（重量比）とすることが好ましい。上記撓水性粒子の担持量が8：2未満である場合には、撓水性が弱いおそれがある。一方、6：4より多い場合には、電気抵抗が大きくなるおそれがある。なお、最も好ましい上記撓水性粒子の担持量は、導電性粒子：撓水性粒子＝7：3（重量比）である。

【0012】また、上記触媒層における高分子電解質の担持量は $0.08 \sim 2 \text{ mg/cm}^2$ とすることが好ましい。上記高分子電解質の担持量が 0.08 mg/cm^2 未満である場合には、電極反応が遅くなるおそれがある。一方、 2 mg/cm^2 より多い場合には、電気抵抗が大きくなるおそれがある。なお、上記高分子電解質の担持量は乾燥重量、単位は上記助触媒の場合と同様である。

【0013】本発明の作用につき、以下に説明する。本発明にかかる触媒層においては、助触媒として酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体が担持してある。これらの物質はバナジウム、セリウム、ジルコニウム1原子に対して結合する酸素原子の個数が不定である酸化物である。そして、上記物質は、後述する図3、図4に示すごとき鎖状の構造を有し、かつ、特定の部分に結合した酸素原子が比較的自由に出入り可能となっている（同図において点線にて囲ったA部にかかる酸素原子が該当する）。

【0014】そのため、上記物質は、周囲の雰囲気酸素リッチとなれば、酸素原子を放出することができ、一方周囲の雰囲気酸素リッチとなれば、酸素原子を吸収することができる。よって、上記触媒層付近において、常に酸素を一定以上の濃度に保持することができる。従って、空気電極において過電圧を低く抑えることができ、空気利用率を高めることができる。また、一時的に空気の供給が不足した場合には、上記助触媒より酸素が放出されるため、この放出酸素を利用して空気電極は電極反応を継続することができる。

【0015】以上のように、本発明によれば、空気利用率を高めることができる、燃料電池用空気電極を提供することができる。

【0016】次に、請求項2の発明は、ガス拡散層とその表面に形成した触媒層とよりなり、該触媒層は、導電性粒子、撓水性粒子、高分子電解質、主触媒及び助触媒よりなり、また、該助触媒は、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムまたはこれらの物質の2種以上の複合体よりなる燃料電池用空気電極を製造するに当たり、上記触媒層を構成する導電性粒子層に白金を担持し、次いで該導電性粒子層をバナジウム、セリウム、ジルコニウムの少なくとも1つを含有する溶液中に浸漬、乾燥し、その後加熱することを特徴とする燃料電池用空気電極の製造方法にある。

【0017】これにより、主触媒として白金を用いた空

気電極であり、請求項1に示した、燃料電池における空気利用率を高めることができる燃料電池用空気電極を得ることができる。また、上記製造方法においては導電性粒子に対し、主触媒となる白金を先に担持、また助触媒の担持に際しては、熱処理温度 350°C 以下という条件にて行うことが好ましい。これにより、白金の凝集を防止することができる。

【0018】また、上記バナジウム、セリウム、ジルコニウムの少なくとも1つを含有する溶液としては、例えば、過塩素酸バナジウムのエタノール溶液、硝酸セリウムのエタノール溶液、硝酸ジルコニルのエタノール溶液等を挙げることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる燃料電池用空気電極及びこの電極を設けた燃料電池につき、図1、図2を用いて説明する。図1、図2に示すごとく、本例の燃料電池用空気電極12は、ガス拡散層14とその表面に形成した触媒層16とよりなり、上記触媒層16は導電性粒子160、撓水性粒子163、高分子電解質164、主触媒161、助触媒162よりなり、該助触媒162は酸化バナジウムよりなる。

【0020】まず、本例にかかる燃料電池1につき説明する。図1に示すごとく、上記燃料電池1は、水素電極11と空気電極12と両者の間に配置された固体電解質13とよりなり、水素及び酸素を電極活物質として使用する燃料電池である。上記燃料電池1において、水素電極11及び空気電極12は共にガス拡散層14とその表面に形成した触媒層15、16とよりなる。

【0021】そして、上記空気電極12の触媒層16は、導電性粒子160であるカーボンブラック、撓水性粒子163であるPTFE、高分子電解質164である陽イオン交換樹脂、上記カーボンブラックの表面に担持された主触媒161である粒子状の白金及び助触媒162である酸化バナジウムとよりなる。また、上記水素電極11の触媒層15は導電性粒子150であるカーボンブラックと、これに担持された粒子状の白金151、撓水性粒子163であるPTFE、高分子電解質164である陽イオン交換樹脂とよりなる。

【0022】また、上記水素電極11、空気電極12におけるガス拡散層14はカーボンファイバー140を集積、成形した炭素繊維板よりなる。なお、上記水素電極11における白金151の触媒層15への担持量は 0.2 mg/cm^2 である。一方、上記空気電極12における白金161の触媒層16への担持量は 0.2 mg/cm^2 である。

【0023】また、上記水素電極11及び上記空気電極12において共に、上記撓水性粒子163の担持量は、導電性粒子：撓水性粒子＝7：3（重量比）、上記陽イ

オン交換樹脂164の担持量は、 0.4 mg/cm^2 である。

【0024】そして、上記水素電極11には水素含有ガス31が、空気電極12には空気32が供給される。これらの水素含有ガス31、空気32はそれぞれの電極におけるガス拡散層14側より導入する。更に、上記水素電極11と空気電極12の間には、陽イオン交換樹脂膜よりなる固体電解質13が配置されている。

【0025】本例の助触媒である酸化バナジウムにつき説明する。上記酸化バナジウムは、図3に示すとき鎖状の構造を有している。そして、同図において点線にて囲ったA部にかかる酸素原子が外部の酸素濃度に応じて出入りする。

【0026】次に、上記空気電極12の製造方法につき説明する。まず、上記ガス拡散層14に対し、カーボンブラック及びPTFEの混合粉をバインダを含む溶剤と混練することによりペースト状にし、上記ガス拡散層14の上にドクターブレードを用いて、シート状に成形する。

【0027】次に、上記付着したカーボンブラックに対し、 $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_2$ 硝酸溶液を含浸、乾燥後に温度 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ 、水素ガス雰囲気（水素還元雰囲気）にて熱処理を行う。以上により、上記カーボンブラックの表面に粒子状の白金が析出する。次に、上記カーボンブラックに対し、過塩素酸バナジウム（ $\text{VCl}_5 \cdot \text{O}$ ）のエタノール溶液を含浸、乾燥させる。その後、温度 350°C 、空気中にて熱処理を行う。更に、上記触媒層16に、陽イオン交換樹脂溶液を含浸、乾燥させる。以上により、空気電極12を得た。

【0028】次に、本例における作用効果につき説明する。本例の空気電極12の触媒層16においては、助触媒162として、図3に示すとき、酸化バナジウムが担持してある。上記酸化バナジウムは、周囲の雰囲気が酸素リッチとなれば、酸素原子を放出することができ、一方周囲の雰囲気が酸素リッチとなれば、酸素原子を吸収することができる。よって、上記触媒層16付近において、常に酸素の濃度を一定以上に保持することができる。

【0029】従って、空気電極12において過電圧を低く抑えることができ、空気利用率を高めることができる。また、一時的に空気の供給が不足した場合には、上記助触媒162より酸素が放出されるため、この放出酸素を利用して空気電極12は電極反応を継続することができる。

【0030】以上のように、本例によれば、空気利用率を高めることができる、燃料電池用空気電極を提供することができる。

【0031】実施形態例2

本例は、図4に示すごとく、助触媒としてセリア・ジルコニアを使用した空気電極である。本例にかかる空気電

極は、実施形態例1と同様に、ガス拡散層とその表面に形成した触媒層とよりなり、上記触媒層は導電性粒子であるカーボンブラック、撥水性粒子のPTFE、高分子電解質の陽イオン交換樹脂、主触媒の白金と助触媒とよりなる。

【0032】そして、図4に示すごとく、上記助触媒は鎖状の構造を有するセリア・ジルコニア複合体よりなり、同図において点線にて囲ったA部にかかる酸素原子が外部の酸素濃度に応じて出入りする。また、上記セリア・ジルコニア複合体の化学式は $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ （ $x=0.4 \sim 0.7$ ）で表される。その他は、実施形態例1と同様である。

【0033】次に、本例の空気電極の製造方法につき説明する。実施形態例1と同様にカーボンファイバーよりなるガス拡散層に、カーボンブラック及びPTFEの混合粉を付着させる。次いで、上記カーボンブラックに対し白金を担持させる。

【0034】次に、上記カーボンブラックに対し、硝酸セリウム（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）のエタノール溶液、硝酸ジルコニル（ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）のエタノール溶液を含浸、乾燥させる。その後、温度 350°C 、空気中にて熱処理を行う。更に、上記触媒層に、陽イオン交換樹脂溶液を含浸、乾燥させる。以上により、空気電極を得た。なお、本例の空気電極においても実施形態例1と同様の作用効果を有する。

【0035】実施形態例3

本例は、本発明にかかる空気電極の性能を、試料1、試料2と共に比較試料C1を用いて、説明するものである。試料1は実施形態例1に示した空気電極である。試料2は実施形態例2に示した空気電極である。比較試料C1は、助触媒を含有していないことを除いて、上述の試料1及び2と同様の空気電極である。

【0036】なお、上記試料1、2、比較試料C1のいずれの空気電極におけるガス拡散層も厚さが $180 \mu\text{m}$ であり、触媒層の厚さは $20 \mu\text{m}$ である。そして、上記触媒層にかかるカーボンブラックは平均粒径 $18 \mu\text{m}$ である。

【0037】次に、上記各試料1、2及び比較試料C1にかかる空気電極を用いて、実施形態例1の図1に示した構造の燃料電池を組み立てる。上記燃料電池における水素電極はガス拡散層と触媒層とよりなり、この触媒層はカーボンブラック、PTFE、陽イオン交換樹脂、白金よりなる。そして、このガス拡散層の厚さは $180 \mu\text{m}$ であり、触媒層の厚さは $20 \mu\text{m}$ である。

【0038】そして、上記水素電極に対して純水素を供給する。また、上記空気電極にはエアコンプレッサーにて外気より取込まれた空気が供給されている。また、上記固体電解質は陽イオン交換樹脂膜よりなり、厚さ $6.0 \mu\text{m}$ である。

【0039】このように構成した燃料電池につき、0.

5 A / cm² の電流を流した状態における電圧と空気利用率との間の関係を、一定負荷を与えて、0.5 A / cm² の定電流に保持した状態で空気利用率10%~50%まで、10%きざみで変化させた時の電圧を測定した。この時、水素利用率は80%で、ガス圧力は水素、空気共に常圧で運転している。なお、測定中の燃料電池は各電極の温度が80℃に保持されていた。上記結果につき、図5に示す。

【0040】ここに、空気利用率とは、単位時間あたり空気電極に対し供給された空気中の酸素分子の数と、燃料電池の電池反応、 $H_2 + (1/2) O_2 \rightarrow H_2 O$ において消費された酸素分子の数との間の比である。本例にかかる測定は電流一定で行っているため、本例にかかる空気利用率は、空気電極に対し供給された空気中の酸素分子の数と比例する。

【0041】即ち、空気利用率100%とは、供給された空気中の酸素分子全てが電池反応に消費され、該電池反応により得られた電流が0.5 A / cm² となった状態を示している。そして、本例の測定において、空気利用率が減少することは、空気の供給量が多くなったことを示している。従って、空気利用率が高いほど、少ない空気量で燃料電池より電流を取出すことができるといえる。そして、一般的には空気利用率が40%以上となる部分で燃料電池が作動することが望まれている。

【0042】図5に示すごとく、空気利用率が40%を越えた時点で、比較試料C1を使用した燃料電池の電圧は大きく低下した。本例にかかる試料1、試料2は空気利用率が40%を越えても、さほど電圧が低下しなかった。以上により、本発明にかかる空気電極を用いた燃料

電池は、空気利用率が高い状態でも、高性能を維持できることが分かった。従って、本発明にかかる燃料電池は供給される空気が少なくとも、十分な電力を取出すことができ、空気を有効に利用できることが分かった。

【0043】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、空気利用率を高めることができる、燃料電池用空気電極及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、燃料電池の構造についての説明図。

【図2】実施形態例1における、水素電極における触媒層の要部拡大説明図。

【図3】実施形態例1における、助触媒の酸化バナジウムの化学構造式を示す説明図。

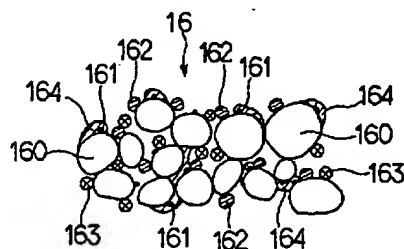
【図4】実施形態例2における、助触媒のセリア・ジルコニア複合体の化学構造式を示す説明図。

【図5】実施形態例3における、試料及び比較試料にかかる燃料電池の電圧と空気利用率との関係を示す説明図。

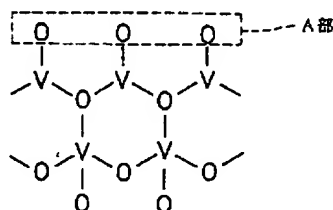
【符号の説明】

- 1... 燃料電池、
- 11... 水素電極、
- 14... ガス拡散層、
- 15... 触媒層、
- 160... 導電性粒子、
- 161... 主触媒、
- 162... 助触媒、

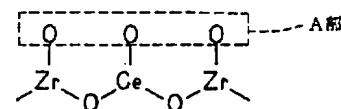
【図2】



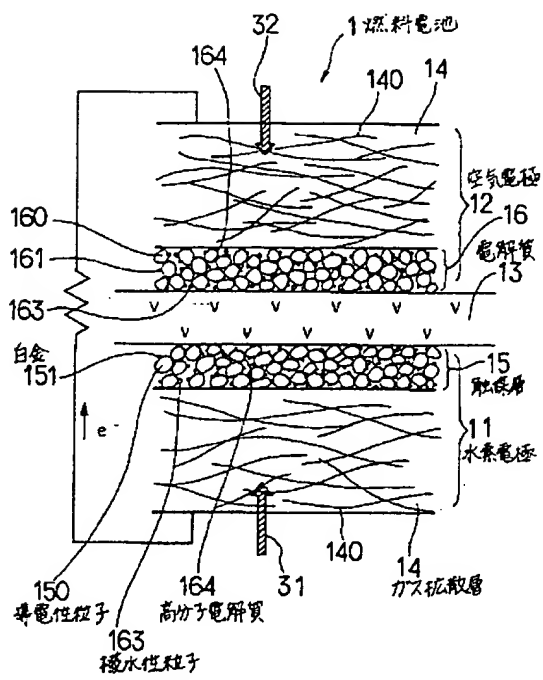
【図3】



【図4】



【図1】



【図5】

